第30卷　第6期　　材　料　研　究　学　报　　Vol. 30 No. 6
2016 年 6 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　June 2016

C元素对$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$非晶合金性能的影响*

史小刚[1,2]　李　文[1]　于德川[2,3]　付华萌[2]

1. 沈阳理工大学材料科学与工程学院 沈阳 110159
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016
3. 东北大学理学院 沈阳 110819

摘 要 研究了C的添加对$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %, 原子分数)合金的非晶形成能力、热稳定性和腐蚀性能的影响。研究表明, x=0.5时, 合金棒为非晶结构, 直径达2 mm; 适量C的添加提高了Ni基非晶合金的热稳定性能; 在1 mol/L H_2SO_4溶液环境下, 随C含量的增加, Ni基非晶合金薄带的耐腐蚀性能逐渐增强。

关键词 金属材料, Ni基非晶合金, 非晶形成能力, 热稳定性能, 耐腐蚀性能

分类号 TG139　　文章编号　1005-3093(2016)06-0438-05

Influence of Carbon on Performance of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_{(3-x)}P_{16.5}B_{3.2}C_x$ Amorphous Alloy

SHI Xiaogang[1,2]　LI Wen[1**]　YU Dechuan[2,3]　FU Huameng[2]

1. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

3. College of Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51434008.

Manuscript received November 16, 2015; in revised form December 5, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)24680841, E-mail: wenli@imr.ac.cn

ABSTRACT The influence of C content on the glass forming ability, thermal stability and corrosion resistance of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %) alloy was studied. The results show that an amorphous rod of 2 mm in diameter could be made for the alloy with 0.5 % C; a certain among of C addition can improve the thermal stability of the Ni-based amorphous alloy; with the increase of C amount, the corrosion resistance of amorphous ribbon in 1 mol/L H_2SO_4 solution is enhanced gradually.

KEY WORDS metallic materials, Ni-based amorphous alloy, glass forming ability, thermal stability, corrosion resistance

与传统晶态合金相比, 非晶合金具有高强度、高硬度、高弹性极限和良好的耐腐蚀性等优点[1, 2]。相较于Cu基、Mg基、Zr基、Ti基、Fe基、Co基等合金体系, Ni基非晶合金表现出更高的强度、耐磨性和耐腐蚀性[3]。虽然研究者在Ni基非晶合金的研究中取得了一定的进展, 如在2005年, 直径为3 mm的$Mg_{65}Ni_{21}P_{14}$[4]和4 mm的$Mg_{75}Ni_{15}Gd_{10}$[5]等Mg-Ni基新成分相继报道。但通过添加微量非金属元素来提高Ni基非晶合金形成能力等性能却鲜有报道, 这在一定程度上限制了Ni基非晶态合金耐腐蚀性能的应用。

微量元素的添加可以很好地改善体系的性能。Yim等[6]研究发现, 少量Si的掺杂可以获得厚度为7 mm的Cu-Ti-Zr-Ni-Si大块非晶锭, 而无掺杂的非晶锭厚度只有4 mm, 这是因为Si的掺杂可以导致熔体不均匀形核的杂质(氧和碳)发生钝化, 从而提高非晶形成能力(GFA)。在Zr-Cu-Al非晶合金中加入B元素后, 除了原有的结晶相Zr_2Cu, Zr_2Al, Zr_5Al_3外, 还出现了ZrB_2和Zr_3Al相, 导致原子需要更多的长距离重排, 结果过冷液相区的宽度增加了

* 国家自然科学基金51434008资助项目。
2015年11月16日收到初稿; 2015年12月5日收到修改稿。
本文联系人: 李　文, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.656

28 K, 提高了合金的热稳定性[6]。因此, 微合金化在提高非晶的形成能力、增加非晶材料热稳定性和改善非晶耐腐蚀性能和力学性能等方面发挥着有效和重要的作用。

本文通过 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、电化学工作站和扫描电镜(SEM)手段研究微量元素 C 对 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %, 原子分数, 下同)合金的非晶形成能力、热力学性能、耐腐蚀性能及腐蚀后薄带样品的形貌的影响。

1 实验方法

选用纯度为99.9%(质量分数)的 Ni、Cr、Nb、C 和 Ni-P 合金、Ni-B 合金; 其中 Ni-P 合金中 P 的质量分数是 17.61%, Ni-B 合金中 B 的质量分数是 21.29%。将配好的 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %)原料置于真空电弧炉中, 在熔炼过程中通入氩气作为保护气体, 反复熔炼 3−5 次以确保母合金成分均匀。随后将熔炼好的母合金表面氧化膜进行打磨去除, 称取一定质量的母合金放入石英管中, 用铜模喷铸法制备出直径为1.5 mm 和2 mm 的合金棒, 喷铸后的合金棒用快速锯将样品切割成几个小段, 每段的高度均为1 mm。

利用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金棒的微观结构; 利用高温 DSC404C 对合金棒进行热稳定性的检测, 加热速率为20 K/min, 样品质量为10~30 mg; 利用 CHI660E 电化学工作站测试非晶薄带的极化曲线, 极化曲线图的数据处理过程为对自腐蚀电流密度取绝对值, 然后进行对数运算, 实验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中所有电位都相对于 SCE, 辅助电极为铂片, 极化曲线测试条件为扫描速度 5 mV/min, 实验所用的溶液是用蒸馏水配制, 未经过除氧处理, 所有实验均在室温下进行, 实验样品均取自急冷单棍甩带法制备得的7~11 mm 宽、45 μm 厚的非晶薄带样品, 腐蚀环境为1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液; 利用 SEM 对腐蚀后的非晶薄带样品表面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 的物相分析

图 1 是样品直径为 1.5 mm 时 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %)合金的 XRD 谱。当 x=0, 0.1, 0.5时, 图谱中的合金衍射曲线不存在尖锐的衍射峰, 在 2θ=45°衍射角附近都存在一个非晶合金所特有的平缓的馒头峰, 说明 x=0, 0.1, 0.5 为完全的非晶结构。当 x=0.3, 0.7, 1 时则有较明显的衍射峰, 说明其合金中有晶态相的存在。图 2 是样品直径为 2 mm 时 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %)合金的 XRD 谱。当 x=0.5 时, 合金的衍射曲线不存在尖锐的晶体衍射峰, 而 x 为其他值时都存在尖锐的晶体衍射峰, 说明当 x=0.5 时为完全的非晶结构。

非晶合金的结构是类似于液态结构的一种短程有序而长程无序的均匀结构。从 Greer 的“混乱原则”可知[7], 混合熵的增加使体系混乱度变大, 晶态相越难以析出, C 的添加增加合金体积的混合熵, 从而有利于合金体系非晶形成能力的增强。从热力学的角度考虑, 获得高 GFA 的条件是液相向晶相转变的自由能差ΔG 要低, 以减小形核驱动力:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (1)$$

式中 ΔG 为液相向晶相转变的自由能差, ΔH 为液相转变为固相的焓变, ΔS 为液相转变为固相的熵变:

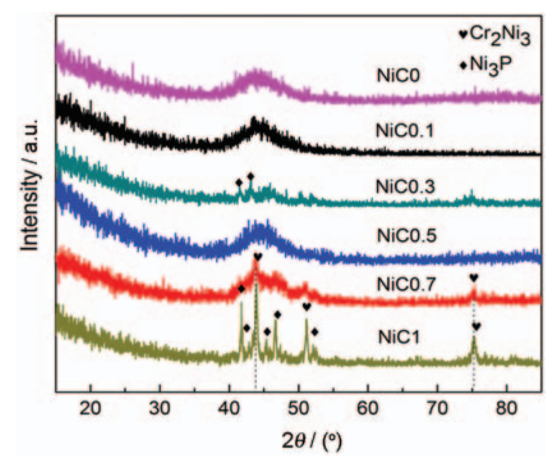


图 1　直径为 1.5 mm 时 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 合金棒的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %) amorphous rods with a diameter of 1.5 mm

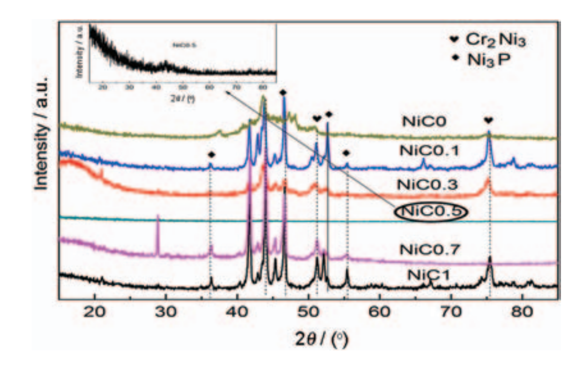


图 2　直径为 2 mm 时 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 合金棒的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %)amorphous rods with a diameter of 2 mm

$$\Delta S=-R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln\varphi_i \quad [8] \tag{2}$$

式中R为理想气体常数, n为合金元素的总个数, c_i为第i种元素原子含量百分比, φ_i为合金体系中某元素的原子体积分数:

$$\varphi_i=\frac{c_ir_i^3}{\sum_{i=1}^{n}c_ir_i^3} \quad [8] \tag{3}$$

式中r_i为合金体系中某元素的原子半径。

要想减小形核驱动力, 则液相向晶相转变的自由能差ΔG要低, 故需要的液相转变为固相的熔化熵尽量大。由于合金棒在x=0.5时的非晶形成能力较x为其他值时非晶形成能力大, 故比较合金原始成分x=0和x=0.5时合金的熵值。根据公式(1)-(3)计算可知, 当x=0时$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{16.5}B_{3.2}$非晶合金的混合熵是8.3246 kJ/mol, 当x=0.1时$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{16.4}B_{3.2}C_{0.1}$非晶合金的混合熵是8.3793 kJ/mol, 当x=0.3时$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{16.2}B_{3.2}C_{0.3}$非晶合金的混合熵是8.4609 kJ/mol, 当x=0.5时$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{16}B_{3.2}C_{0.5}$非晶合金的混合熵是8.5302 kJ/mol, 当x=0.7时$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{15.8}B_{3.2}C_{0.7}$非晶合金的混合熵是8.5923 kJ/mol, 当x=1时$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{15.5}B_{3.2}C_1$非晶合金的混合熵是8.6764 kJ/mol。但是当C含量达到一定值时, 在喷铸过程的急速冷却过程中C就会以晶态形式析出。通过非晶合金混合熵的计算和XRD谱可知, 适量C的添加有利于获得更小的驱动力。

2.2 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$的DSC分析

图3为$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, at%)合金的DSC曲线图; 表1为合金的热力学参量, 其中$\Delta T=T_x-T_g$, T_g为玻璃化转变温度, T_x为晶化温度, ΔT为过冷液相区宽度。当x=0, 0.1, 0.5, 0.7时, 其DSC曲线具有明显的玻璃转变点T_g; 当x=0.3, 1的时候, DSC曲线上无明显的玻璃转变点T_g。

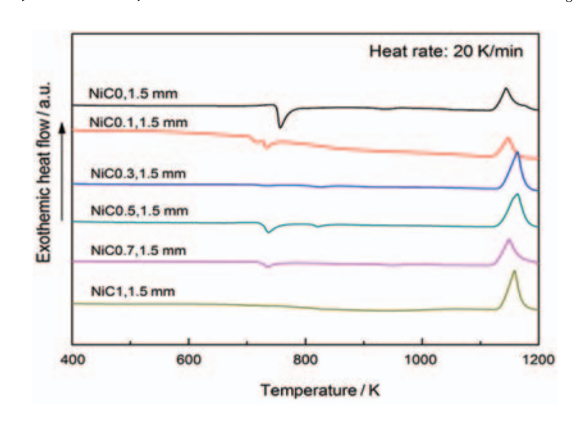


图3 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$合金的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %) bulk alloys

过冷液相区宽度ΔT往往是评定非晶合金形成能力的一个重要参数, 大的过冷液相区就意味着大的玻璃形成能力。从表1可以看出, 在x=0时, 过冷液相区宽度(ΔT)为24.1 K, x=0.5时, ΔT为44.3 K, 说明适量C的添加, 增强了该体系的热稳定性能。C元素为小尺寸非金属元素, 从热力学条件来看, 小尺寸非金属元素与其他金属元素之间更容易形成化合物, 增加系统的熵; 从结构条件来看, 适量C原子的加入使合金的错配度增加, 小原子更容易占据合金中原子间的空隙, 使得过冷液体的原子堆积更加紧密, 从而降低了自由能, 拓宽了过冷液相区宽度, 提高了合金的非晶形成能力。在x=0时, T_g=718.1 K, T_x=742.2 K, 而加入C后相对于不加C的T_g和T_x点的温度均降低, 说明适量C的添加使得合金的过冷液相区向左偏移, 同时使得合金的过冷液相区宽度ΔT增大(表1)。表2为文献报道[9, 10]的经典成分, 其过冷液相区宽度(ΔT)都不是很大, 在本合金体系中, 当x=0.5时过冷液相区宽度ΔT为44.3 K, 扩大了过冷液相区的范围, 具有一定的研究意义和实用价值。

2.3 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$非晶薄带的耐腐蚀性能

图4为$Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.5, %)3种薄带样品和Ni片在1 mol/L H_2SO_4溶液中的极化曲线。一般来说, 腐蚀电位越大, 材料的耐腐蚀性能越强。纯Ni在1 mol/LH_2SO_4溶液的腐蚀电位是-0.2186 V, 且在极化曲线阳极发生了钝化, 当x=0时, 其腐蚀电

表1 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$合金的热力学参量

Table 1 Thermal parameters of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, %) bulk alloys

Composition	T_g/K	T_x/K	ΔT/K
NiC_0	718.1	742.2	24.1
$NiC_{0.1}$	674.1	706.7	32.6
$NiC_{0.3}$	—	—	—
$NiC_{0.5}$	674.9	719.2	44.3
$NiC_{0.7}$	690.7	712.7	22
NiC_1	—	—	—

表2 文献[9, 10]中报道的经典成分

Table 2 Classical ingredients[9, 10] reported in the literatures

Composition	T_g/K	T_x/K	ΔT/K
$Ni_{68}Nb_{32}$	892	932	40
$Ni_{62}Nb_{33}Zr_5$	877	917	40
$Ni_{60}Nb_{30}Ta_{10}$	934	961	27
$Ni_{56}Zr_{16}Al_{9.5}Y_{18.5}$	716	755	39
$Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$	845	885	40

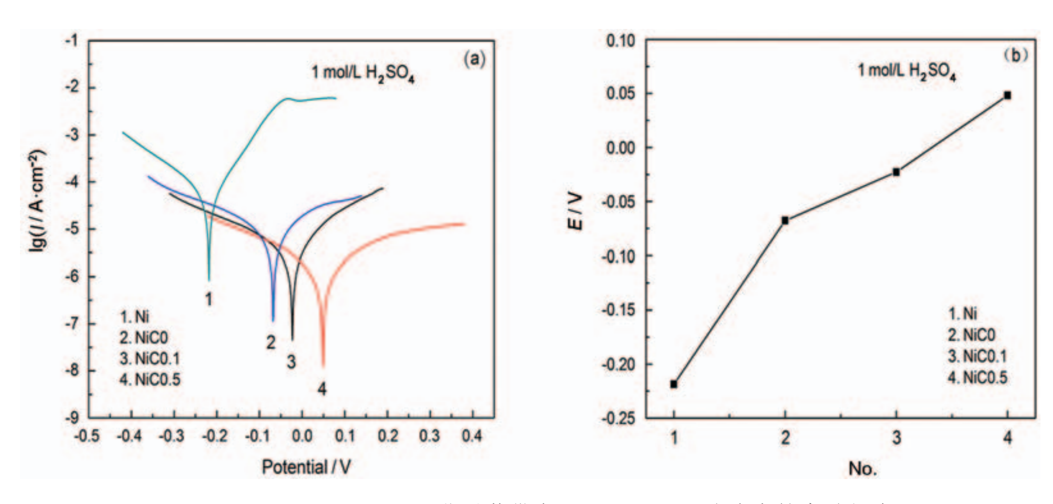


图 4 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 非晶薄带在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀行为

Fig.4 Corrosion behaviors of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.5, %)amorphous ribbon, (a) polarization curves of amorphous ribbon, (b) corrosion potential trend of amorphous ribbons

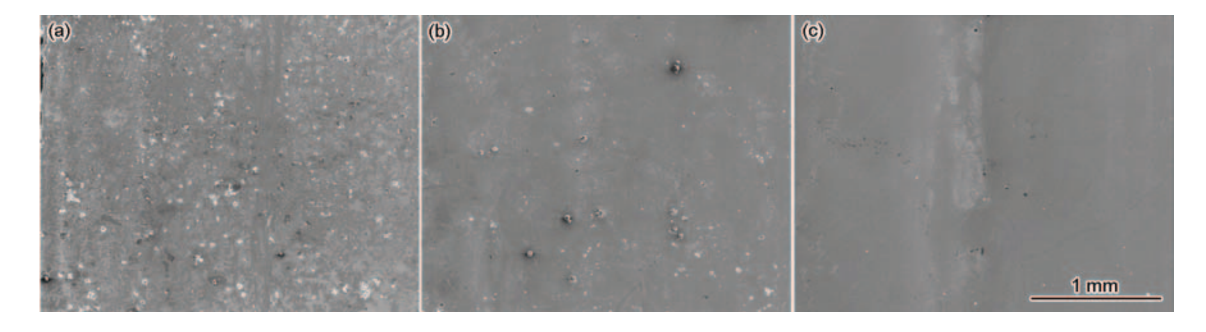


图 5 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 非晶薄带在 1 mol/LH_2SO_4 溶液中的腐蚀形貌

Fig.5 Corroded morphologies of $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0 (a), 0.1 (b), 0.5 (c), %) amorphous ribbons in 1 mol/L H_2SO_4 solution corrosion

位是-0.0677 V, 当 x=0.1 时, 其腐蚀电位是-0.0228 V, 当 x=0.5 时, 其腐蚀电位是+0.0481 V, 其腐蚀电位达到了正值。一般来说, 腐蚀电流越小, 材料在溶液中腐蚀速率越慢, 材料的耐腐蚀性能越强, 从图 4 可见, 随着 C 含量的增加, 腐蚀电流密度越小, 非晶薄带的耐腐蚀性能越强。综上所述, 在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中随着 C 含量的增加, 合金的腐蚀电位逐渐增加, 腐蚀电流减小, 其耐腐蚀性能增强, 而且与 Ni 片相比 Ni 非晶薄带耐腐蚀性能也得到了较大提高。

图 5 为 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$($x$=0, 0.1, 0.5, %)非晶薄带在 1 mol/LH_2SO_4 溶液中的腐蚀形貌。由于非晶薄带没有晶界、位错、成分偏析等容易引起局部腐蚀的部位, 其腐蚀形貌为典型的非晶薄带的点蚀, 故其腐蚀产物为图 5 中的小白点, 小白点越多代表非晶薄带被腐蚀的越多, 其耐腐蚀性能越差。从图 5(a)中可见当 x=0 时非晶薄带出现了大量的小白点, 说明其耐腐蚀性能相对最差。从图 5(c)中可见当 x=0.5 时非晶薄带的小白点很少, 且分布较为稀疏, 说明其耐腐蚀性能相对最好。腐蚀后表面形貌的变化进一步证实了 x=0.5 的非晶薄带耐腐蚀性能更好。

3 结　论

1. 适量 C 的添加可以提高 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 合金的非晶形成能力, 当 x=0.5 时, $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{16}B_{3.2}C_{0.5}$ 合金可以制得直径为 2 mm 的非晶合金棒。

2. 适量 C 的添加可以提高 $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 非晶合金的热稳定性能, 在 x=0.5、合金棒直径为 1.5 mm 时, 过冷液相区 ΔT 达到 44.3 K, 相对 x=0、合金棒直径为 1.5 mm 的非晶合金棒增加了 20.2 K。

3. 随着 C 含量的增加, $Ni_{68.6}Cr_{8.7}Nb_3P_{(16.5-x)}B_{3.2}C_x$ 非晶合金薄带的耐硫酸腐蚀性能逐渐增强。

参 考 文 献

1 HUO Xidong, CHEN Guoliang, *Bulk Amorphous Alloy* (Beijing, Chemical Industry Press, 2010)p. 75-80
(惠希东, 陈国良, 块体非晶合金(北京, 化学工业出版社, 2010) p.75-80)

2 HU Zhuangqi, ZHANG Haifeng, Recent progress in the area of bulk amorphous alloys and composites, Acta Metallurgica Sinica, **46**(11), 1391(2010)
(胡壮麒, 张海峰, 块状非晶合金及其复合材料研究进展, 金属学报, **46**(11), 1391(2010))

3 D. V. Louzguine-Luzgin, T. Shimada, A. Inoue, Ni-based bulk glassy alloys with large supercooled liquid region exceeding 90K, Intermetallics, **35**(13), 1166(2005)

4 Y. Li, S. C. Ng, C. K. Ong, New amorphous alloys with high strength and good bend ductility in the Mg-Ni-Nd system, Journal of Materials Processing Technology, **48**(1-4), 489(1995)

5 Y. X. Wei, X. K. Xi, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, Formation of MgNiPr bulk metallic glasses in air, Materials Letters, **59**(8-9), 945(2012)

6 CHEN Zezhang, The effects of microdoping on the forming ability and thermal stability of amorphous alloy, Science & Technology Information, **4**(12), 1232(2012))
(陈泽章, 微量掺杂对非晶合金形成能力和热稳定性的影响, 科技信息, **4**(12), 1232(2012))

7 J. Basu, D. V. Louzguine, A. Inoue, S. Ranganathan, Nanocrystallisation and Nanoquasicrystallisation in (Ti/Hf)-Zr-(Ni/Cu) Ternary Alloys, MRS Proceedings, **35**(8), 754(2002)

8 J. Zhao, L. R. Li, G. Wang, Magnetocaloric Properties in (La 0.57 Dy 0.1)Sr0.33 MnO3 Polycrystalline Nanoparticles, Rare Metal Materials and Engineering, **56**(3), 3810(2009)

9 J. H. Na, W. T. Kim, D. H. Kim, S. Yi, Effects of Pd addition on the glass forming ability and crystallization behavior in the Ni-Zr-Ti alloys, Materials Letters, **58**(3), 778(2004)

10 M. Doi, T. Imura, In situ HVEM studies on the effects of electron-irradiation on the thermal stability of Ni-based amorphous alloys, Journal of Materials Science, **45**(3), 1511(1980)

